

基于纳秒激光诱导不锈钢表面着色的技术研究

吴章平, 徐良文, 姚路, 李春波*

深圳技术大学中德智能制造学院, 广东 深圳 518118

摘要 为探索纳秒激光直接诱导不锈钢金属表面着色的工艺参数,利用纳秒激光诱导不锈钢表面着色,获得了深蓝色、黑色、灰色、粉红、绿色、紫色、金色、黄色、棕红色等多种颜色,其中棕红色在激光诱导不锈钢金属表面着色的其他研究中还未曾报道。通过测量同一激光诱导着色工艺参数下 Lab 色度空间中三要素的数值,可得样本的色差 ΔE 均小于 7,色块表面颜色稳定、均匀、无损伤,获得的激光诱导工艺参数具有可重复性。该研究在汽车、电子等行业,具有较大的应用价值。

关键词 激光技术; 纳秒激光; 激光诱导; 304 不锈钢

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.191401

Nanosecond Laser Directly-Induced Stainless Steel Surface Coloring

Wu Zhangping, Xu Liangwen, Yao Lu, Li Chunbo*

Sino-German College of Intelligent Manufacturing, Shenzhen Technology University,
Shenzhen, Guangdong 518118, China

Abstract To explore the process parameters of the laser directly-induced coloring for a stainless steel surface, we used a nanosecond laser to induce the coloring of the stainless steel surface, and various colors such as dark blue, black, gray, pink, green, purple, gold, yellow, brown, and maroon were obtained. While the maroon color has not been reported in other researches of laser-induced stainless steel surface coloring. The three elements in the Lab color space under the aforementioned laser-induced coloring process parameters were measured. The results show that the color difference ΔE of the samples is less than 7, the color of the color block surface is stable, uniform, and undamaged, and the obtained laser-induced process parameters are repeatable. This research topic has great application value in industries such as automobiles and electronics.

Key words laser technology; nanosecond laser; laser induction; 304 stainless steel

OCIS codes 140.3538; 140.3450; 060.3510.140.3390

1 引言

不锈钢金属具有耐腐蚀、强度高、刚性好、环保等特点,在各大行业中应用十分广泛。为提高不锈钢产品的装饰性、艺术性和表面性能^[1],很多学者在不锈钢着色技术方面展开了系统的研究,目前比较成熟的技术有不锈钢包漆^[2]、电解液包漆^[3]、氧化^[4-5]等不锈钢表面着色工艺,但是,这些工艺存在一定的局限性,比如影响基板的性能、难以获得高分辨率彩色图像等^[6]。激光诱导金属表面着色具有无

污染,加工精度高,定位准确,颜色鲜艳、稳定,图案形状复杂、分辨率高,表面光滑细腻、耐摩擦、不掉色等特点,具有较大的市场应用价值^[7]。

国内外研究人员对不锈钢等金属表面着色技术进行了系统的研究,2013年黄天琪等^[8]利用 Nd:YAG 纳秒激光器在 304 不锈钢上进行着色试验,得出了以 304 不锈钢为基底的黄、蓝、绿、红、紫等颜色及其基本工艺参数。2016年 Zhu 等^[9]提出一种等离子体彩色激光诱导印刷技术,介绍了一种利用纳米激光等离子体表面进行彩色印刷的方法,

收稿日期: 2019-12-09; 修回日期: 2019-12-31; 录用日期: 2020-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(61575129, 60978039)、广东省普通高校特色创新类项目(2018KTSCX347)

* E-mail: 862970301@qq.com

认为不同的表面形态可以支持不同的等离子共振,从而产生不同的颜色。刘忠民等^[10-11]研究了激光工艺参数对彩色打标效果的影响及其相互关系,认为激光工艺参数可通过热作用来影响打标效果。Dusser 等^[12-14]研究了氧化层厚度对不同颜色参数的影响。2017年 Guay 等^[15]使用了一种自下而上的方法,利用激光脉冲在银、金、铜和铝调色板上诱导出红色,并证实了等离子体共振在激光诱导着色过程中的关键作用。2019年,他们又利用脉冲激光诱导银表面,在涂有氧化铝薄膜的银片上成功诱导出灰色、红色、紫色、蓝色等多种颜色^[16]。同年 Nyga 等^[17]利用半连续激光在银膜上诱导出红、绿、蓝三种不同颜色。Antończak 等^[18]对激光脉冲诱导 AISI 304 着色技术的色标灵敏度进行标定,认为纳秒激光诱导金属表面获得不同色泽的原因是不锈钢基板表面金属元素在激光加热氧化条件下形成了复杂的氧化膜。Duan 等^[19]介绍了激光诱导着色技术在二维码方面的应用。

由于激光诱导金属着色的效果对激光工艺参数和环境因素变化比较敏感,该技术存在调试困难、可重复性差等问题,因此激光诱导金属着色技术未能获得广泛的应用。本文通过研究纳秒脉冲激光的工艺参数,探索了 304 不锈钢着色的效果与规律,在 304 不锈钢表面诱导出深蓝色、黑色、灰色、粉红、绿色、紫色、金色、黄色、棕红等多种稳定的颜色,其中棕红色在其他文献中未见报道。研究发现,脉冲激光作用在金属表面发生剧烈的氧化反应,生成一层

透明或半透明的氧化膜,氧化膜在白光下产生干涉效应,由于氧化层的厚度不同,观察者看到的颜色不同。通过色差仪进行测量,可知色块在 CIE Lab 色度空间中的色差 $\Delta E < 7$,色块表面颜色稳定,均匀,且可重复性强。该研究在对不锈钢应用广泛的珠宝、汽车工业、电子等领域,有较大的潜在应用价值。

2 实验分析

为使研究结果便于在工业领域中应用,本项目中的不锈钢基板采用市面上普通 304 不锈钢薄板,薄板中其他主要成分元素含有 Ni、Cr、P、S、Si、Mn、C 等,色块尺寸大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 。为了减少不锈钢表面氧化层对实验的影响,实验过程中,首先用 1200 目(目是指每英寸筛网上的孔眼数目)砂纸对不锈钢金属表面进行抛光处理,然后用研磨液对不锈钢表面进行研磨抛光,直到色块表面光亮。色块抛光后用丙酮冲洗表面。

图 1 为纳秒激光诱导的设备结构示意图,设备型号为 BC031708259,由大族激光公司生产。所用的激光波长为 1064 nm ,最大输出功率为 30 W ,重复频率在 $10 \sim 200\text{ kHz}$ 连续可调,激光脉冲的脉宽位于 $50 \sim 200\text{ ns}$ 范围,聚焦直径 $D = 30\text{ }\mu\text{m}$ 。将工件水平放置,固定在 XY 水平工作台上,然后通过调节 A-B 镜头到水平面的距离来调节离焦量,通过镜头 A-B 中的振镜实现对激光光束的偏转扫描,将激光脉冲反射到不锈钢表面,使光斑沿预定路径运动。

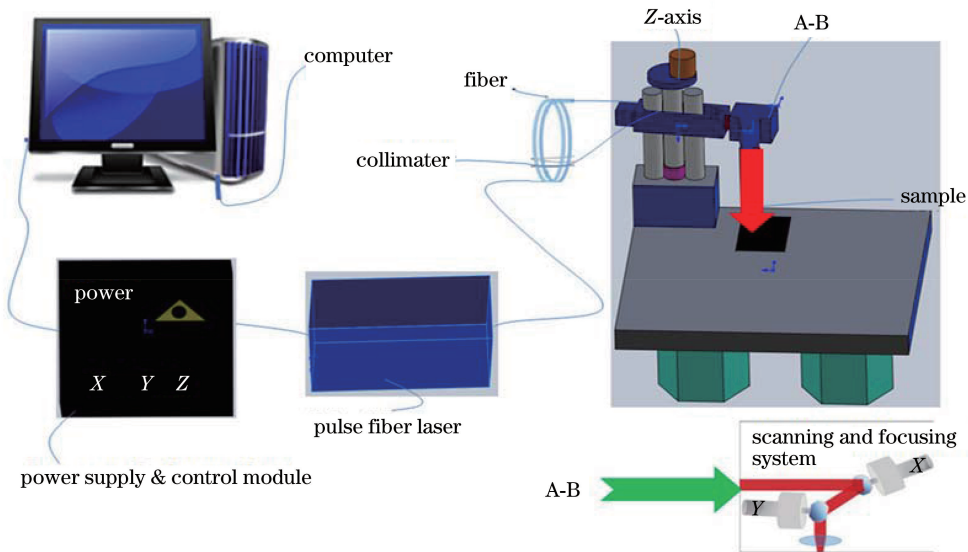


图 1 诱导 304 不锈钢片表面着色过程

Fig. 1 Coloring process on the surface of the piece of 304 stainless steel

实验中,按照阵列方法来设置激光诱导工艺参数,并根据实验结果对工艺参数进行调整、修正和优化。首先,采用试探的方法,通过软件建立多组图层,控制诱导过程中的扫描方式、功率、线间距、频率等激光诱导工艺参数,通过一次性加工多组样本,在不锈钢表面生成不同的颜色,快速定位不同颜色对应的激光诱导工艺参数范围,初步确定不同颜色对应的大致的激光诱导工艺参数。快速定位某一种颜色和颜色对应的激光诱导工艺参

数范围。之后,按照单一变量原则,对某一固定的颜色,通过微调激光诱导工艺参数,进行多次诱导试验,颜色稳定后与标准比色卡进行对比,再用色差仪(SY3600)测量该颜色对应的 L 、 a 、 b 值(其中 L 为光亮度, a 为红绿轴色坐标, b 为黄蓝轴色坐标),最后确定色块上某种稳定颜色对应的激光诱导工艺参数。图2为获得稳定颜色对应的样本,表1为激光诱导不锈钢金属表面着色中不同颜色对应的工艺参数。

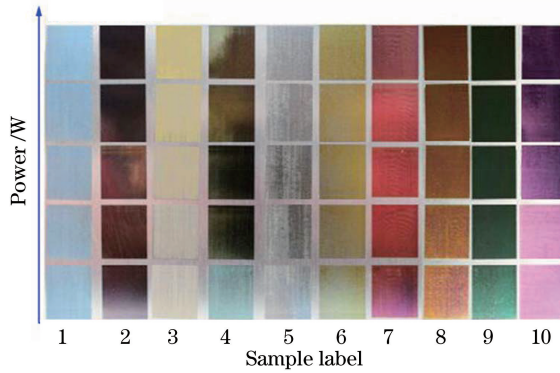


图2 1-10号色块

Fig. 2 Color blocks marked as No. 1-10

表1 激光诱导技术参数

Table 1 Setting of laser induced process parameters

Color kind	Speed /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Lines pacing / mm^{-1}	Frequency /kHz	Defocus amount /cm	Laser energy /W
Navy	200	0.01	55	+0.1	0.40
Black	200	0.01	55	0.0	0.45
Golden	200	0.01	55	0.0	0.42
Dark green	200	0.01	55	+0.1	0.41
Gray	100	0.07	80	-0.1	0.46
Yellow	100	0.07	80	0.0	0.48
Maroon	100	0.07	50	+0.1	0.51
Pink	90	0.07	80	0.0	0.53
Green	100	0.05	80	0.0	0.56
Purple	90	0.05	20	0.0	0.37

为研究不同颜色下微观结构的异同,使用高倍镜对实验样本进行观察。图3为观测样本时使用的高倍镜装置图,图4为样本上深蓝、黑色、灰色、粉红、绿色、紫色、金色、黄色、棕红色等不同颜色色块的微观结构图。由图4可以看出,色块表面条纹清晰,出现了鱼鳞纹结构。在激光诱导过程中,由于激光的光斑近似为圆形,在诱导过程中,激光脉冲作用于不锈钢表面,改变了其微观结构,形成了细小的微观熔池,同时脉冲之间有极短的时间间隔,同时诱导的速度较快,故在激光诱导的路径上,不同地方的激光作用的程度存在一定的差异,但是这种差异又是

周期性的,因此形成了鱼鳞纹结构。



图3 高倍放大装置图

Fig. 3 High magnification device diagram

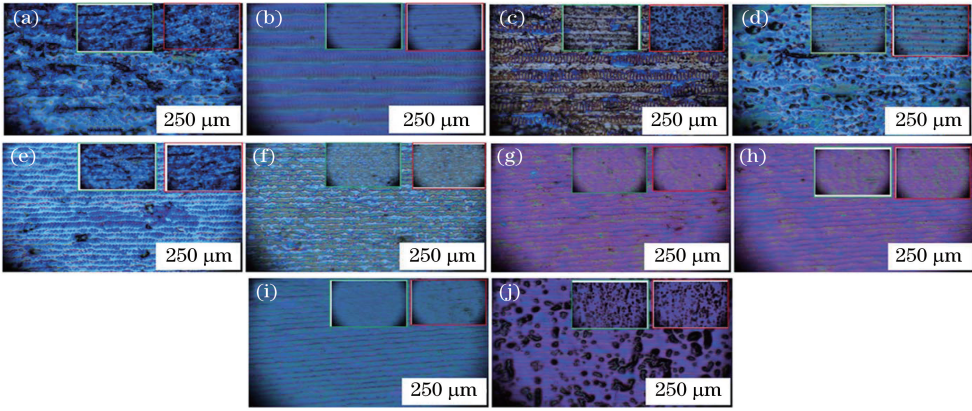


图4 高倍显微镜下不同色块的微观结构图像。(a)色块1;(b)色块2;(c)色块3;(d)色块4;
(e)色块5;(f)色块6;(g)色块7;(h)色块8;(i)色块9;(j)色块10

Fig. 4 Microstructure images of different color blocks under high magnification microscope. (a) Color block 1; (b) color block 2; (c) color block 3; (d) color block 4; (e) color block 5; (f) color block 6; (g) color block 7; (h) color block 8; (i) color block 9; (j) color block 10

图4中基本可以看出激光的扫描路径及扫描方式,条纹清晰。由于实验是在室内进行的,图4所有的色块都有不同程度的氧化,其中图块10表面氧化现象严重,这主要是因为图块10的激光功率最大,在相同的线间距、诱导速度的条件下,不锈钢表面氧化严重,由此说明在激光诱导金属表面的着色过程中,需要在一定的范围内控制激光功率。同时,为了进一步确定激光功率对表面微观结构的影响规律,对比分析在相同条件、不同激光功率下,304不锈钢经过激光诱导着色后表面微观形貌的变化情况。由图4(a)~(j)中可以看出,在一定的范围内,随着激光功率的增加,凹凸结构的面积在缩小,基坑的数量减少,条纹之间的间隙也在减小,条纹深度加大,颜色的饱和度也越来越高。颜色的改变是由于单位面积里微观结构组织发生变化所致,但是相邻之间的金属熔融不会产生相互影响。

目前,对颜色空间的定义主要采用国际照明委员会(CIE)制定的CIE Lab颜色空间系统,其中 L 的取值范围为0(黑色)~100(白色), a 和 b 的取值范围为 $-128\sim 127$ ^[8-10]。获取 L, a, b 值的前提是测得色块的三刺激值(X, Y, Z)及色度坐标(x, y, z)。

将颜色从 X, Y, Z 系统转换到CIE Lab系统中,转换关系为^[8-10]

$$\begin{cases} L = 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a = 500 \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right], \\ b = 200 \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \end{cases}, \quad (1)$$

式中: $X_n = 95.05, Y_n = 100.0, Z_n = 108.9$; X_n, Y_n, Z_n 为CIE标准照明体的三刺激值。

为了区分两种不同颜色,可以采用测量Lab ΔE 值比较,色差 ΔE 表示为

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2}. \quad (2)$$

ΔE 值越接近参数值,说明被测量颜色和参考颜色越接近。有关研究将色差值 $\Delta E \leq 7$ 作为颜色稳定性的评价标准^[13]。

为了获得稳定、可重复的激光诱导不锈钢表面着色的工艺参数,在得到颜色稳定的色块后,采用分光色差仪(SY3600),对色块的Lab和 ΔE 值进行系统的测量并记录数据。图5为不同色块的Lab测量值和颜色空间曲线图。从图5中可以看出,不同颜色对应不同波长,且波峰和波谷的变化趋势不同,从图5(d)和图5(f)可以看出,波长、波峰和波谷倾斜度大小相近,可以得出颜色的色差较小。因为人们感知的颜色与角度相关,为了寻找最佳角度,根据Lab数据生成的颜色相似度,经过多次测量比较,可得最佳的测量角度为 60° 。

为了确定颜色的重复性,随机选取样本,通过不同的角度、方向进行测量,以减小测量时因为金属本身固有的光泽给实验测量带来的误差。通过色差仪测量,得到 ΔE 值,图5(a)~(j)中的测量值均满足限度条件,得到所有色块的 $\Delta E < 7$,且 ΔE 值变化范围不大。按照国际照明委员会(CIE)制定的CIE Lab颜色空间系统标准, $\Delta E < 7$ 时人眼难以分辨,说明在相同的激光诱导工艺参数下,获得的颜色基本一致,激光诱导工艺参数具有可重复性。

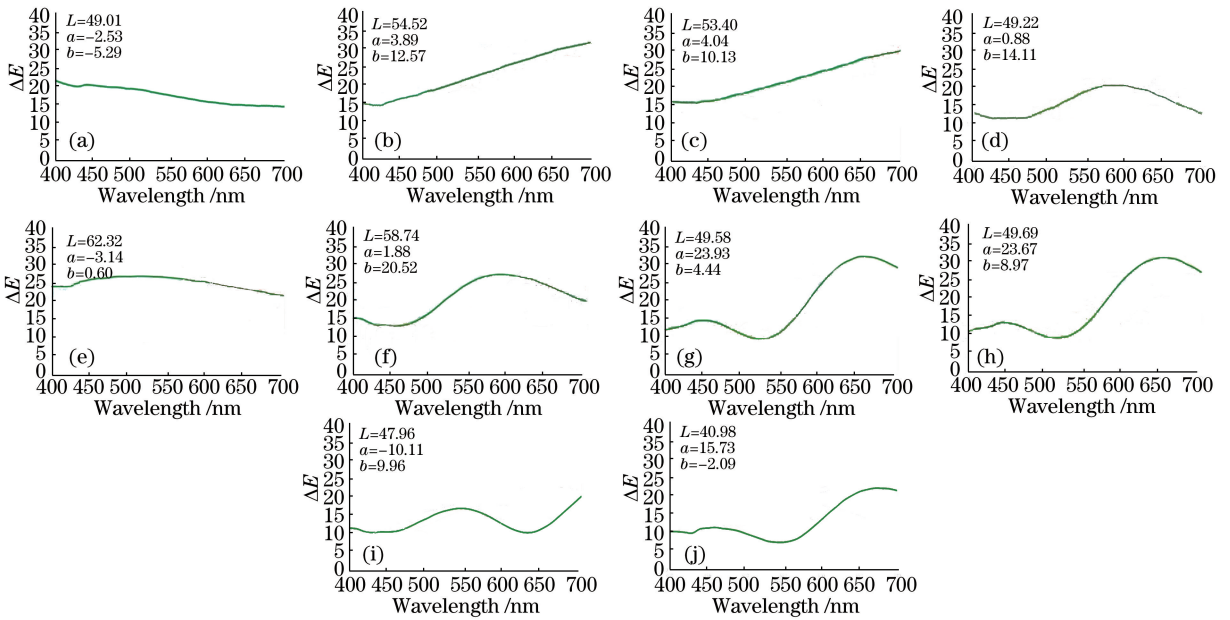


图5 不同色块的 Lab 测量值和颜色空间曲线图。(a)色块 1;(b)色块 2;(c)色块 3;(d)色块 4;
(e)色块 5;(f)色块 6;(g)色块 7;(h)色块 8;(i)色块 9;(j)色块 10

Fig. 5 Measured CIE Lab values and color space curves. (a) Color block 1; (b) color block 2; (c) color block 3; (d) color block 4; (e) color block 5; (f) color block 6; (g) color block 7; (h) color block 8; (i) color block 9; (j) color block 10

3 结 论

介绍了利用纳秒激光诱导 304 不锈钢金属着色的工艺参数,在 304 不锈钢表面绘制出深蓝色、黑色、灰色、粉红、绿色、紫色、金色、黄色、棕红色等多种不同种类的稳定颜色。分析了不同工艺参数对激光诱导不锈钢表面着色的影响规律。颜色的差异与不锈钢表面形成的氧化膜的厚度有关。激光功率是激光诱导不锈钢表面着色中对颜色影响最大的工艺参数,激光功率越大,形成氧化膜的厚度越厚,颜色越深。通过测量,在同一激光诱导着色工艺参数下获得色块样本的色差值 $\Delta E < 7$,色块表面颜色稳定,均匀、无损性伤,获得的激光诱导工艺参数具有可重复性,该研究获得的不锈钢激光诱导着色工艺参数在汽车、电子等行业,具有较大的应用价值。

参 考 文 献

[1] Wu Y H, Yang B P, Liu Z N, et al. Surface coloring processing induced via irradiation of picosecond fiber laser for stainless steel [J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 80-86.
吴勇华, 杨保平, 刘忠念, 等. 皮秒光纤激光器诱导不锈钢表面着色工艺[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 80-86.

[2] Jeanne W H. Enamelling on precious metals [M]. Marlborough: Crowood Press Ltd., 2010: 27-36.

[3] Murray H. Insoluble anodes for precious metal plating[J]. Metal Finishing, 1995, 93(9): 94.

[4] Duprez D, Cavani F. Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis [J]. Recension, 2015, 2(3): 2283-5458.

[5] Bartlett L. An unusual phenomenon observed when anodising CP titanium to produce coloured surfaces for jewellery and other decorative uses[J]. Optics & Laser Technology, 2006, 38(4/5/6): 440-444.

[6] Veiko V, Odintsova G, Vlasova E, et al. Laser coloration of titanium films: new development for jewelry and decoration [J]. Optics & Laser Technology, 2017, 93: 9-13.

[7] Zhang Z H, Zhang Q M, Guo L, et al. Research on color marking mechanism based on nanosecond laser [J]. Applied Laser, 2016, 36(3): 331-336.
张震华, 张庆茂, 郭亮, 等. 基于纳秒激光彩色打标机理的研究[J]. 应用激光, 2016, 36(3): 331-336.

[8] Huang T Q, Li J M, Lu C H, et al. Laser-induced color marking on 304 stainless steel by Nd: YAG nanosecond laser[J]. Applied Laser, 2013, 33(6): 586-590.
黄天琪, 李建美, 路长厚, 等. Nd: YAG 纳秒激光诱导 304 不锈钢表面着色[J]. 应用激光, 2013, 33(6): 586-590.

[9] Zhu X L, Vannahme C, Højlund-Nielsen E, et al. Plasmonic colour laser printing [J]. Nature

- Nanotechnology, 2016, 11(4): 325-329.
- [10] Liu Z M, Zhang Q M, Guo L, et al. Influence of laser process parameters on color obtained by marking[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(4): 0403011.
刘忠民, 张庆茂, 郭亮, 等. 激光工艺参数对打标彩色效果的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0403011.
- [11] Wu Y H, Yang B P, Kang X M. Effects of processing parameters of ultra-fast laser on surface coloring of stainless steel[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(3): 0302005.
吴勇华, 杨保平, 康献民. 超快激光工艺参数对不锈钢表面着色的影响[J]. 中国激光, 2017, 44(3): 0302005.
- [12] Dusser B, Sagan Z, Soder H, et al. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking[J]. Optics Express, 2010, 18(3): 2913-2924.
- [13] Veiko V, Odintsova G, Ageev E, et al. Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking[J]. Optics Express, 2014, 22(20): 24342-24347.
- [14] Ageev E I, Veiko V P, Vlasova E A, et al. Controlled nanostructures formation on stainless steel by short laser pulses for products protection against falsification[J]. Optics Express, 2018, 26(2): 2117-2122.
- [15] Guay J M, Calà Lesina A, Côté G, et al. Laser-induced plasmonic colours on metals[J]. Nature Communications, 2017, 8: 16095.
- [16] Guay J M, Calà Lesina A, Killaire G, et al. Laser-written colours on silver: optical effect of alumina coating[J]. Nanophotonics, 2019, 8(5): 807-822.
- [17] Nyga P, Chowdhury S N, Kudyshev Z, et al. Laser-induced color printing on semicontinuous silver films: red, green and blue[J]. Optical Materials Express, 2019, 9(3): 1528-1538.
- [18] Antończak A J, Kocoń D, Nowak M, et al. Laser-induced colour marking: sensitivity scaling for a stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 229-236.
- [19] Duan X Y, Liu N. Scanning plasmonic color display[J]. ACS Nano, 2018, 12(8): 8817-8823.